

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-311276

(43)【公開日】

平成8年(1996)11月26日

Public Availability

(43)【公開日】

平成8年(1996)11月26日

Technical

(54)【発明の名称】

エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物及びそれを用いた多層構造体

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 23/26 LDM

B32B 27/28 102

C08K 3/38 KEF

5/55 KFP

【FI】

C08L 23/26 LDM

B32B 27/28 102

C08K 3/38 KEF

5/55 KFP

【請求項の数】

7

【出願形態】

FD

【全页数】

7

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 31 1276

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) November 26 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) November 26 days

(54) [Title of Invention]

ETHYLENE - VINYL ACETATE-BASED
COPOLYMER SAPONATE RESIN COMPOSITION
AND MULTILAYER STRUCTURE WHICH USES
THAT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 23/26 LDM

B32B 27/28 102

C08K 3/38 KEF

5/55 KFP

[FI]

C08L 23/26 LDM

B32B 27/28 102

C08K 3/38 KEF

5/55 KFP

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

7

JP1996311276A

1996-11-26

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平7-145380

Japan Patent Application Hei 7 - 145380

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成7年(1995)5月19日

1995 (1995) May 19 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000004101

000004101

【氏名又は名称】

[Name]

日本合成化学工業株式会社

NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO.
LTD. (DB 69-057-5964)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nozaki-cho 9-6

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

井上 馨

Inoue Kaoru

【住所又は居所】

[Address]

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成
化学工業株式会社中央研究所内

Inside of Osaka Prefecture Ibaraki City Muroyama 2-Chome
1 3-1 Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB
69-057-5964) Central Research Laboratory

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

浅野 邦芳

Asano Kuniyoshi

【住所又は居所】

[Address]

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成
化学工業株式会社中央研究所内

Inside of Osaka Prefecture Ibaraki City Muroyama 2-Chome
1 3-1 Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB
69-057-5964) Central Research Laboratory

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【目的】

[Objective]

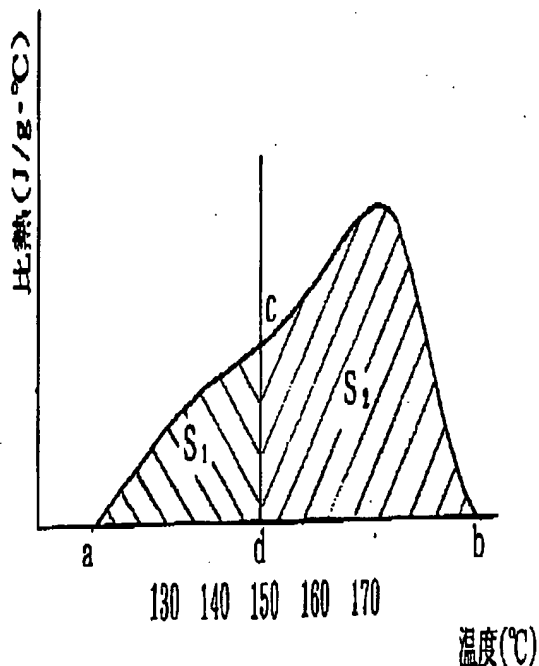
ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂との積層に
供したときに、延伸性、ガスバリアー性に優れた
EVOH 樹脂組成物及びそれを用いた多層構造

When offering to laminate of polypropylene or other
thermoplastic resin, offer EVOHresin composition which
issuperior in stretching property、 gas barrier property and

体を提供すること。

【構成】

差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線において、全面積(全熱量)が45J/g以上で、かつ、150 deg C以上の面積(熱量)が55J/g以下であることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物。



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線において、全面積(全熱量)が45J/g以上で、かつ、150 deg C以上の面積(熱量)が55J/g以下であることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物。

【請求項 2】

更に、ホウ素化合物、銅化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有してなることを特徴とする請求項 1 記載のエチレン-

multilayer structure which uses that.

[Constitution]

entire surface area (All amount of heat) being 45 J/g or greater in melting curve which shows endothermic peak which is measured by differential scanning calorimeter , at same time, surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater is 55 J/g or less and ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition. which is made feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

entire surface area (All amount of heat) being 45 J/g or greater in melting curve which shows endothermic peak which is measured by differential scanning calorimeter , at same time, surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater is 55 J/g or less and ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition. which is made feature

[Claim 2]

Furthermore, borated combination ones, containing compound of at least one which is chosen from copper compound, aluminum compound, titanium compound, zirconium compound, ethylene-vinyl acetate-based copolymer

酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物。

【請求項 3】

エチレン含有量の異なる2種以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物をブレンドしてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物。

【請求項 4】

最も配合量の多いエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(A)と次に配合量の多いエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(B)とのエチレン含有量の差が3~20モル%であることを特徴とする請求項 3 記載のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1~4 いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなることを特徴とする多層構造体。

【請求項 6】

少なくとも一軸方向に延伸したことを特徴とする請求項 5 記載の多層構造体。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の多層構造体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(以下、EVOH と略記する)樹脂組成物及びそれを用いた多層構造体に関し、更に詳しくはポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂との積層に供したときに、延伸性、ガスバリアー性に優れた EVOH 樹脂組成物及びそれを用いた多層構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

saponate resin composition. which is stated in Claim 1 which becomes and makes feature

[Claim 3]

ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate of 2 kinds or more where ethylene content differs blending,ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition. which is stated in Claim 1 or 2 which becomes and makes feature

[Claim 4]

ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate where compounded amount is most (A) with ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate where compounded amount is many next (B) with difference of the ethylene content is 3 - 20 mole % and ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition. which is stated in Claim 3 which is made feature

[Claim 5]

Layer which consists of ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition which is stated in Claim 1~4 any laminating thermoplastic resin layer at least in one surface, multilayer structure. which becomes and makes feature

[Claim 6]

At least, multilayer structure. which is stated in Claim 5 which you drew in the uniaxial direction and make feature

[Claim 7]

thermoplastic resin is polyolefin resin and multilayer structure. which is stated in Claim 5 or 6 which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate (Below, EVOH you briefly describe.) resin composition and multilayer structure which uses that, furthermore details when offering to laminate of the polypropylene or other thermoplastic resin, are something regarding EVOH resin composition which is superior in the stretching property、 gas barrier property and multilayer structure which uses that.

[0002]

[Prior Art]

一般に、EVOH は、透明性、帯電防止性、耐油性、耐溶剤性、ガスバリアー性、保香性などには優れているが、その反面、耐衝撃性が劣るため他の熱可塑性樹脂と積層して用いられている。

しかし、この多層構造体を延伸しようとする、延伸時にEVOH層に破断、ピンホール、クラックなどが発生し、その結果外観、透明性、ガスバリアー性が悪化するといった問題点を有する。

そのため、この延伸性を改善する目的で、EVOH に各種可塑剤の添加(特開昭 53-88067 号公報、特開昭 59-20345 号公報)やポリアミド系樹脂のブレンド(特開昭 52-141785 号公報、特開昭 58-36412 号公報)などが提案されている。

【0003】

又、一方では二種類以上の異なるEVOHをブレンドしてなる樹脂組成物、例えば、エチレン含有量 45~60 モル%の EVOH とエチレン含有量 25~40 モル%の EVOH とのブレンド物(特開昭 63-264656 号公報)、ケン化度 96 モル%以上の EVOH とケン化度 96 モル%未満の EVOH とのブレンド物(特開昭 63-230757 号公報)なども提案されている。

更に、特開平 7-40516 号公報には、示差熱量計測定を基に規定される特定の EVOH が加熱延伸成形性に優れることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開昭 53-88067 号公報や特開昭 59-20345 号公報開示技術では延伸特性を十分に改善するためには可塑剤を多量に添加する必要がある、これによりガスバリアー性が大きく低下する。

特開昭 52-141785 号公報や特開昭 58-36412 号公報開示技術ではロングラン加工性に問題が残し、成形物に多数のゲルが発生し、又着色などが起こるため好ましくない。

又、特開昭 63-264656 号公報開示技術については、エチレン含有量の大きく異なる EVOH 同士のブレンド物では透明性、ガスバリアー性が不

Generally, EVOH, it is superior in transparency, antistatic property, oil resistance, solvent resistance, gas barrier property, fragrance retention etc, but because onother hand, impact resistance is inferior, other thermoplastic resin laminating, itis used.

But, drawing this multilayer structure, way when it does, at time of the drawing breaking and pinhole, crack etc occur in EVOH layer, it possesses the problem that as a result external appearance, transparency, gas barrier property deteriorates.

Because of that, with objective which improves this stretching property, addition ofvarious plasticizer (Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 88067 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-20345 disclosure) and blend (Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 2- 141785 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-36412 disclosure) etc of polyamide resin is proposed to the EVOH.

【0003】

With also, one side EVOH where two kinds or more differs blending, the EVOH of resin composition, for example ethylene content 45~60 mole % which becomes and blend of EVOH of the ethylene content 25~40 mole % (Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 264656 disclosure), also EVOH of degree of saponification 96 mole % or more and blend (Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 230757 disclosure) etc of the EVOH under degree of saponification 96 mole % are proposed.

Furthermore, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-40516 disclosure , specific EVOH which is stipulated onbasis of differential calorimeter measurement is superior in hot drawing moldability, it is stated.

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, in order with Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 88067 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-20345 disclosure disclosure technology toimprove drawing characteristic in satisfactory, it is necessary to add plasticizer to large amount, gas barrier property decreases because of this largely.

From Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 2- 141785 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-36412 disclosure disclosure technology problem remains in long run fabricability, multiple gel occurs in molded article, in addition becausecoloration etc happens, is not desirable.

Concerning also, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 264656 disclosure disclosure technology, with blend of EVOH where ethylene content differs largely

良となり、特開昭 63-230757 号公報開示技術については低ケン化度の EVOH を用いるため熱安定性が悪くなりゲルの発生を招くことになる。

【0005】

更に、特開平 7-40516 号公報開示技術は、延伸時に、まず延伸温度より 10~30 deg C 高い温度まで昇温後、延伸温度まで放熱し延伸すること、即ち EVOH の結晶化を考慮して延伸を行ったもので、延伸性(ポイド、クラック、ムラ)の改善は見られるものの、その延伸性は該公報実施例より容器製造に供する程度の延伸倍率であり、面積倍率で 20 倍以上というような高延伸が要求されるような用途、例えば延伸バリアフィルム用途などに対してはまだまだ満足のいくものではなく、更なる延伸性に改良の余地が残されている。

そこで、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂との積層に供する時などに、EVOH の優れたガスバリア性を損なうことなく、透明性に優れ、破断、ピンホール、クラック、延伸ムラなどの生じない延伸性の良好な EVOH 樹脂組成物の開発が望まれている。

【0006】

【問題を解決するための手段】

しかるに、本発明者等は、かかる問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線において、全面積(全熱量)が 45J/g 以上で、かつ、150 deg C 以上の面積(熱量)が 55J/g 以下である EVOH 樹脂組成物が、かかる課題を解決することを見出し、本発明を完成した。

本発明では、かかる EVOH 樹脂組成物に、更にホウ素化合物、銅化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むと、優れた延伸性、ガスバリア性などの本発明の効果を特に顕著に示す。

尚、差動走査熱量計での測定については、10 deg C/min で 230 deg C まで昇温した後、10 deg C/min で 30 deg C まで降温し、再び 10 deg C/min で昇温したときの吸熱ピークを示す融解曲線を求めることにより行い、全面積及び 150

transparency、gas barrier property becomes deficiency, in order to use EVOH of low degree of saponification, concerning Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-230757 disclosure disclosure technology thermal stability becomes bad and means to cause occurrence of gel.

【0005】

Furthermore, at time of drawing, to temperature which 10 - 30 deg C is higher than drawing temperature first after temperature rise, heat release it does Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-40516 disclosure disclosure technology, to drawing temperature and draws, namely considering crystallization of EVOH, being something which did the drawing, as for improvement of stretching property (void, crack, unevenness) although it is seen, as for stretching property from said disclosure Working Example with draw ratio of extent which is offered to container production, vis-a-vis kind of application, for example drawing barrier film application etc where high kind of drawing 20 times or more with area ratio is required it is not something which still it is satisfied, margin of improvement remains in further stretching property.

Then, when offering to laminate of polypropylene or other thermoplastic resin etc, without impairing gas barrier property where EVOH is superior, it is superior in transparency, breaking, pinhole, crack, drawing uneven which development of satisfactory EVOH resin composition of the stretching property which it does not occur is desired.

【0006】

【Means to Solve the Problems】

Therefore, as for this inventor etc, in order that this problem is solved, entire surface area (All amount of heat) being 45 J/g or greater in melting curve which shows endothermic peak which is measured result of diligent research, by differential scanning calorimeter, at same time, the EVOH resin composition where surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater is 55 J/g or less, solves this problem to discover, this invention was completed.

With this invention, when in this EVOH resin composition, furthermore borated combination ones, containing compound of at least one which is chosen from the copper compound, aluminum compound, titanium compound, zirconium compound, effect of stretching property, gas barrier property or other this invention which is superior is shown especially remarkably.

Furthermore with differential scanning calorimeter with 10 deg C/min to 230 deg C temperature rise after doing, with 10 deg C/min cooling it does to 30 deg C concerning measurement, when again temperature rise doing with 10 deg C/min, it does by seeking melting curve which

deg C 以上の面積を測定する。

[0007]

更に詳しく図 1 を用いて説明すれば、図 1 は本発明の EVOH 樹脂組成物の一典型例の融解曲線であり(これに限られることはない)、該融解曲線のピークの上がり始めの点を a、ピークの終点を b とし、150 deg C 上に直線を引いたときに、曲線 a~b と交わる点を c、直線 a-b と交わる点を d とすると、本発明でいう全面積とは曲線 a~c~b と直線 a-d-b で囲まれる面積(S_1+S_2)であり、150 deg C 以上の面積とは曲線 c~b と直線 b-d と直線 c-d で囲まれる面積(S_2)である。

つまり、本発明では、上記面積(S_1+S_2)で表される熱量が 45J/g 以上で、かつ面積(S_2)で表される熱量が 55J/g 以下であればよい。

[0008]

以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明の EVOH としては、上記の如く差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線において、全面積(全熱量)が 45J/g 以上、好ましくは 50J/g 以上、更に好ましくは 53~80J/g で、かつ、150 deg C 以上の面積(熱量)が 55J/g 以下、好ましくは 50J/g 以下である EVOH であればよく、かかる融解曲線において、全面積(全熱量)が 45J/g 未満では酸素バリアー性が不良となり、150 deg C 以上の面積(熱量)が 55J/g を越えると延伸性が不十分となり本発明の効果を示さない。

[0009]

上記特定の EVOH 樹脂組成物を得る方法としては、特に制限されることなく、EVOH に高融点の可塑剤、例えば炭素数 2~20 のアルキル鎖を持つポリアルコール類などを EVOH100 重量部に対して 1~10 重量部、好ましくは 2~5 重量部添加する方法、EVOH に特定の官能基、例えばモノカルボン酸化合物、エポキシ化合物、アミノ化合物などを 0.1~10 モル%、好ましくは 0.5~5 モル%グラフトする方法、あるいはエチレン含有量の異なる EVOH を二種以上ブレンドする方法などが挙げられる。

shows endothermic peak measures surface area of the entire surface area and 150 deg C or greater.

[0007]

Furthermore if you explain making use of Figure 1 in detail, when the Figure 1 starts rising (There are not times when it is limited to this.), peak of said melting curve with melting curve of Kazunori type example of EVOH resin composition of this invention, point endpoint of the a, peak as b designates, when pulling straight line on 150 deg C, point which mixes with curve a~b point which mixes with the c, straight line a-b as d designates, entire surface area as it is called in this invention with surface area (S_1+S_2) which is surrounded with curve a~c~b and straight line a-d-b, surface area of 150 deg C or greater is the surface area (S_2) which is surrounded with curve c~b and straight line b-d and the straight line c-d.

If in other words, with this invention, amount of heat which is displayed with above-mentioned surface area (S_1+S_2) being 45 J/g or greater, amount of heat which at the same time is displayed with surface area (S_2) 55 J/g or less should have been.

[0008]

Below, this invention is expressed in detail.

As EVOH of this invention, as though it is a description above, the entire surface area (All amount of heat) 45 J/g or greater, preferably 50 J/g or greater, furthermore being preferably 53~80 J/g in melting curve which shows endothermic peak which is measured by differential scanning calorimeter, if at same time, it should have been a EVOH where surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater is 55 J/g or less, preferably 50 J/g or less, entire surface area (All amount of heat) under 45 J/g oxygen barrier property becomes deficiency in this melting curve, When surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater exceeds 55 J/g, stretching property becomes the unsatisfactory and does not show effect of this invention.

[0009]

Has alkyl chain of plasticizer, for example carbon number 2~20 of high melting point in EVOH without especially being restricted as method which obtains the above-mentioned specific EVOH resin composition, poly alcohols etc which vis-a-vis the EVOH100 parts by weight 1 - 10 parts by weight, preferably 2~5 parts by weight method of adding. In EVOH specific functional group, for example mono carboxylic acid chemical compound and epoxy compound, amino compound etc 0.1 - 10 mole %, preferably 0.5~5 mole % graft method of doing. Or 2 kinds or more method etc which blends can list EVOH where the ethylene content differs

なかでも、最も簡単に上記特定の EVOH 樹脂組成物を得る方法としてはエチレン含有量の異なる EVOH を二種以上ブレンドする方法が最適であり、以下、該方法について詳述する。

【0010】

用いる EVOH としては、特に制限されないが、いずれもエチレン含有量が 20~60 モル%、好ましくは 25~50 モル%、更に好ましくは 27~45 モル%で、ケン化度 96 モル%以上であることが望ましい。

エチレン含有量が 20 モル%未満では高湿時のガスバリアー性、溶融成形性が低下し、60 モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。

又、ケン化度が 96 モル%未満ではガスバリアー性や、熱安定性、耐湿性が低下する。

【0011】

該 EVOH はエチレン-酢酸ビニル系共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル系共重合体は、公知の任意の重合法、例えば懸濁重合、エマルジョン重合、溶液重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

該 EVOH は、少量であれば α -オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、塩化ビニル、スチレンなどの他のモノマーで「共重合変性」されても差し支えない。

又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など「後変性」されても差し支えない。

【0012】

本発明においては、かかる EVOH の中より任意に選ばれた 2 種以上の EVOH をブレンドすればよいのであるが、特に、エチレン含有量の異なる 2 種以上の EVOH を用いることが好ましく、該ブレンドにおいて、最も配合量の多い EVOH(A) と次に配合量の多い EVOH(B) とのエチレン含有量の差が 3~20 モル%、好ましくは 3~15 モル%、更に好ましくは 5~15 モル%であることが好ましい。

該エチレン含有量の差が 3 モル%未満では本発明の効果が発揮されず、又 20 モル%を越えると透明性が不良となり、又製膜安定性も悪くなり

differs.

EVOH where ethylene content differs as method which obtains above-mentioned specific EVOH resin composition simply 2 kinds or more method which blends being optimum, you detail even among them below, concerning said method.

【0010】

Especially it is not restricted as EVOH which it uses. In each case ethylene content 20 - 60 mole %, preferably 25~50 mole %, furthermore with preferably 27~45 mole %, is degree of saponification 96 mole % or more, it is desirable .

ethylene content decreases under 20 mole % gas barrier property, melt forming property at time of high humidity, when it exceeds 60 mole %, satisfactory gas barrier property is not acquired.

also, degree of saponification decreases under 96 mole % gas barrier property and thermal stability, moisture resistance.

【0011】

said EVOH is acquired with saponification of ethylene-vinyl acetate-based copolymer, said ethylene-vinyl acetate-based copolymer is produced by polymerization method, for example suspension polymerization, emulsion polymerization and solution polymerization etc of option of public knowledge, can do also saponification of ethylene-vinyl acetate-based copolymer with known method.

said EVOH does not become inconvenient, if it is a trace, the; α -olefin, unsaturated carboxylic acid "copolymerization modification" with compound, unsaturated sulfonic acid type compound, (meth) acrylonitrile, (meth) acrylamide, vinyl ether, vinyl chloride, styrene or other other comonomer.

In range which does not impair gist of also, this invention, urethane formation, acetalization, cyanoethylation etc "post-modification", it does not become inconvenient.

【0012】

Regarding to this invention, blend it should have done EVOH of 2 kinds or more which are chosen in option from in this EVOH, but especially, EVOH of 2 kinds or more where ethylene content differs is used, to be desirable, in said blend, EVOH where compounded amount is most (A) with EVOH where compounded amount is many next (B) with difference of ethylene content 3 - 20 mole %, preferably 3~15 mole %, furthermore is preferably 5~15 mole %, it is desirable .

Difference of said ethylene content is not shown under 3 mole % effect of the this invention, in addition when it exceeds 20 mole %, transparency becomes the deficiency, in

実用上好ましくない。

尚、エチレン含有量の差とは、EVOH(A)のエチレン含有量を(a)、EVOH(B)のエチレン含有量を(b)とすると、 $| (a)-(b) |$ のことである。

【0013】

ブレンドするEVOHのそれぞれの配合量については、ブレンドするEVOHの種類等により適宜選択される。

又、ブレンド方法としては、特に限定されず、各EVOHを水-アルコール溶媒に溶解して混合する方法、各EVOHのケン化前のエチレン-酢酸ビニル系共重合体をメタノール等のアルコール溶媒に溶解した状態で混合してケン化する方法、あるいは各EVOHを溶融混合する方法などが挙げられるが、通常は溶融混合する方法が採用される。

【0014】

例えば、各EVOHをドライブレンドした後に溶融してブレンドする方法、各EVOHを溶融状態でブレンドする方法、あるいは溶融状態の一種のEVOHに、他のEVOHを乾燥状態で添加する方法などが挙げられる。

なかでも、各EVOHをドライブレンドした後に溶融してブレンドする方法が装置の簡便さ、ブレンド物のコスト面等で実用的である。

【0015】

かくして上記製造方法により、差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線において、全面積(全熱量)が45J/g以上で、かつ、150 deg C以上の面積(熱量)が55J/g以下であるEVOH樹脂組成物が得られるのであり、上記範囲のEVOH樹脂組成物が調製されたとき、初めて本発明の効果が発揮されるものである。

本発明においては、該EVOH樹脂組成物を用いることにより、延伸性、ガスバリア性に優れたフィルム、シートを得ることができるが、特に該EVOH樹脂組成物に、更にホウ素化合物、銅化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有させることで、更に延伸性が向上し、フィルム製膜時の厚み精度が向上しスジの発生がなく、延伸時の延伸ムラのないフィルムが得られるのである。

addition also film manufacture stability becomes bad and in regard to utility is not desirable.

Furthermore difference of ethylene content, when ethylene content of EVOH (A) (a), ethylene content of EVOH (B) is done (b) with, $X(a) - (b) \times$.

【0013】

It is selected appropriately by types etc of EVOH which blends concerning respective compounded amount of EVOH which blends.

As also, blend method, method especially of not being limited, water-al melting each EVOH in call solvent and mixing. Mixing with state which melts ethylene-vinyl acetate-based copolymer before saponification of each EVOH in methanol or other alcohol solvent, saponification method of doing. Or melting and mixing is done method etc which can list each EVOH, but usually method which melting and mixing is done is adopted.

【0014】

dry blend after doing for example each EVOH, melting method of blending. Each EVOH method of blending with molten state. Or you can list to EVOH of one kind of molten state, method etc which adds other EVOH with dry state.

Even among them, dry blend after doing each EVOH, melting method which blends is practical with such as cost aspect of simplicity, blend of equipment.

【0015】

This way entire surface area (All amount of heat) being 45 J/g or greater in melting curve which shows the endothermic peak which is measured with above-mentioned manufacturing method, by differential scanning calorimeter, at same time, because EVOH resin composition where surface area (amount of heat) of 150 deg C or greater is 55 J/g or less is acquired, when EVOH resin composition of above-mentioned range is manufactured, it is something where effect of this invention is shown for first time.

Regarding to this invention, it can acquire film, sheet which is superior in stretching property, gas barrier property by using said EVOH resin composition, but in especially said EVOH resin composition, furthermore borated combination ones, by fact that compound of the at least one which is chosen from copper compound, aluminum compound, titanium compound, zirconium compound is contained, furthermore the stretching property improves, thickness precision at time of film manufacture improves and is not occurrence of streak, film which does not have drawing unevenness at time of drawing is acquired.

[0016]

用いるホウ素化合物、銅化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物の中でも、食品包装材料として用いる場合毒性が低い点からホウ素化合物が好ましく採用され、該ホウ素化合物としては、例えばホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル、ホウ砂、ハロゲン化ホウ素類、トリアルキルホウ素類、トリアリールホウ素类等挙げられる。

該 EVOH 樹脂組成物に上記ホウ素化合物等を含有させる方法としては、特に限定されないが、EVOH をブレンドする際に同時に添加したり、あらかじめ少なくとも一種の EVOH に含有させておいたり、ブレンドの後に含有させたりしてもよく、又、ホウ素化合物を水等の溶媒に溶解し EVOH に混合したり、ホウ素化合物の溶液に EVOH を浸漬させたりしてもよい。

かかるホウ素化合物の含有量はホウ素に換算して EVOH の全重量に対して 0.01~5 重量%、好ましくは 0.01~1 重量%、更に好ましくは 0.01~0.5 重量%であり、0.01 重量%未満ではホウ素化合物含有の効果は得られず、一方、5 重量%を越えるとホウ素化合物が局在化するためかゲルが発生するので好ましくない。

[0017]

更に、本発明では必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フイラー、他樹脂などの添加剤を使用することも可能である。

特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を添加することもできる。

[0018]

かくして得られた本発明の EVOH 樹脂組成物は、成形物の用途に多用され、熔融混練によりペレット、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形品等に成形される。

これらの粉砕品(回収品を再使用する時など)やペレットを用いて再び熔融成形に供することも多い。

熔融成形方法としては、押出成形法(T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、熔融紡糸、異型押出等)、射出成形法が主として採用される。

熔融成形温度は、200~250 deg C の範囲から選ぶことが多い。

[0016]

borated combination ones which it uses, even in copper compound, aluminum compound, titanium compound, zirconium compound, when it uses as food packaging material borated combination ones are adopted to be desirable from point where toxicity is low, said borated combination ones make, the for example boric acid, borate, boric acid ester, borax, boron halide, trialkyl boron and triaryl boron etc are listed.

Especially it is not limited as method which contains above-mentioned borated combination ones etc in said EVOH resin composition. It adds EVOH contains in EVOH of at least one kind, is possible to contain simultaneously, to occasion where it blends beforehand after blend, also, borated combination ones in water or other solvent melts to EVOH mixes, to solution of borated combination ones to soak the EVOH is possible.

As for content of this borated combination ones converting to the boron, 0.01 - 5 weight%, preferably 0.01~1 weight%, furthermore with preferably 0.01~0.5 weight%, under 0.01 weight% effect of borated combination thing content not to be acquired vis-a-vis total weight of EVOH, when on one hand, it exceeds 5 weight%, in order borated combination ones localization to do because gel occurs, it is not desirable.

[0017]

Furthermore, with this invention also it is possible to use according to need, plasticizer, heat stabilizer, ultraviolet absorber, antioxidant, colorant, filler, other resin or other additive.

Especially, it is possible also to add metal salt of hydrothermal-cite-based compound, hindered phenol type, hindered amine type heat stabilizer, high grade aliphatic carboxylic acid as the gelling preventing agent.

[0018]

EVOH resin composition of this invention which it acquires in this way is used in the application of molded article, forms in pellet, film, sheet, container, fiber, rod, tube and various molded article etc by melt mixing.

There is many also a thing which again is offered to melt molding making use of these ground product (When reusing recovered product etc) and pellet.

As melt molding method, extrusion molding method (T-die extrusion, inflation extrusion, blow molding, melt spinning, different type extrusion etc), injection molding method it is adopted mainly.

It chooses melt molding temperature, from range of 200 - 250 deg C, is many.

【0019】

本発明で得られた EVOH 樹脂組成物は、上述の如き成形物に用いることができるが、特に該 EVOH 樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる多層構造体として用いることが好ましく、実用に適した多層構造体が得られる。

該多層構造体は、本発明の EVOH 樹脂組成物を用いているため、ガスバリアー性、透明性はもとより高延伸時の延伸性に非常に優れた効果を示すものである。

【0020】

該多層構造体を製造するに当たっては、本発明で得られた樹脂組成物の層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該樹脂組成物のフィルム、シートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明で得られた樹脂組成物のフィルム、シートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0021】

共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酢エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数 4~20 の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物も共押出可能である。

【0019】

You can use EVOHresin composition which is acquired with this invention, for molded article an above-mentioned way, but layer which consists of especially said EVOHresin composition laminating thermoplastic resin layer at least in one surface, it uses as multilayer structure which becomes multilayer structure which is desirable, is suited for utility is acquired.

As for said multilayer structure, because EVOHresin composition of this invention is used, as for the gas barrier property, transparency it is something which shows effect which is superior very in stretching property at time of from first high drawing.

【0020】

When said multilayer structure is produced, other substrate is laminated in one surface or both surfaces of layer of resin composition which is acquired with this invention, but as laminate method, in film, sheet of for example said resin composition method melt extrusion of doing thermoplastic resin. Conversely in thermoplastic resin or other material method melt extrusion of doing said resin composition. Method coextrusion of doing said resin composition and other thermoplastic resin. Furthermore you can list film, sheet of resin composition which is acquired with this invention and method etc which laminates film, sheet of other substrate making use of adhesive of organotitanium compound, isocyanate compound, polyester compound or other public knowledge.

【0021】

linear low density polyethylene, low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-acrylic vinegar ester copolymer, polypropylene, propylene- α -olefin alone of (α -olefin of carbon number 4~20) copolymer, polybutene, poly pentene or other olefin or copolymer, or the alone of these olefin or unsaturated carboxylic acid or polyolefin resin, polyester, polyamide, copolymerized polyamide, polyvinyl chloride, poly vinylidene chloride, acrylic resin, styrenic resin, vinyl ester resin, polyester elastomer, polyurethane elastomer, chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene etc of thing or other broad definition which grafted is done can list copolymer with ester as the counterpart side resin in case of coextrusion.

Also ethylene-vinyl acetate copolymer saponate is coextrusion possible.

上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性(特に強度)の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレンが好ましく用いられる。

【0022】

更に、本発明で得られた樹脂組成物から一旦フィルム、シート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿状、木質等)が使用可能である。

多層構造体の層構成は、本発明で得られた樹脂組成物の層を $a(a_1, a_2, \dots)$ 、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層を $b(b_1, b_2, \dots)$ とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、 a/b の二層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状では a, b がバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0023】

又、共押出の場合、 a に b 、 b に a をブレンドしたり、 a や b の少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもある。

本発明においては、該多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該多層構造体の物性を改善するためには延伸処理を施すことが好ましく、高延伸、例えば面積倍率で 20 倍以上の延伸においても、破断、ピンホール、クラック等の生じない延伸性に優れ、かつ、ガスバリアー性や透明性にも優れた効果を示すので、薄膜化に非常に優れた構造体である。

【0024】

延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好である。

一軸延伸の場合では 5 倍以上、特に 10 倍以上、二軸延伸の場合では面積倍率で 5 倍以上、特に 10 倍以上とすることが、物性的に好ましいが、本発明においては上記の如く面積倍率で 20 倍以上、特に 24~50 倍とすることも可能で、このときでも延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ等の生じない延伸フィルムや延伸シート等

From point of practicality of ease, film property (Especially intensity) of coextrusion film manufacture, it can use polypropylene, polyamide, polyethylene desirably even in description above.

【0022】

Furthermore, you obtain film, sheet or other molded article once from resin composition which is acquired with this invention, in this when extrusion coating do film, sheet etc of other substrate you laminate making use of adhesive other substrate, substrate (paper, metal foil, single screw or twin screw stretching plastic film or seat, woven fabric, non-woven fabrics, metal wadded, woody substance etc) of option is usable other than aforementioned thermoplastic resin.

If layer configuration of multilayer structure when layer of resin composition which is acquired with this invention $a(a_1, a_2, \dots)$, $b(b_1, b_2, \dots)$ with doing other substrate, for example thermoplastic resin layer, is the film, sheet, bottle, bilayer structure of a/b furthermore, combination of option such as $b/a/b$, $a/b/a$, $a_1/a_2/b$, $a/b_1/b_2$, $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ being possible, with filament a, b bimetallic, core (a) - sheath (b) type, core (b) - sheath (a) type, Or combination of option such as eccentric core-sheath type is possible.

【0023】

In case of also, coextrusion, a it blends to b , b in a , adhesion of both layers aspect there are also times when resin which improves is combined in at least one of a and b .

Regarding to this invention, said multilayer structure is used for those of various shape that way, but in order furthermore to improve property of said multilayer structure, it administers drawing, to be desirable, in high drawing, for example area ratio regarding drawing of 20 times or more, breaking and pinhole, crack or other to be superior in stretching property which it does not occur, at same time, because it shows effect which is superior even in gas barrier property and transparency, It is a structure which is superior very in making thin film.

【0024】

Concerning drawing, with whichever of uniaxial drawing, biaxial drawing it is good, as much as possible method which did drawing of high multiples satisfactory in propertywise.

With in case of uniaxial drawing with in case of 5 times or more, especially 10 times or more, biaxial drawing it makes 5 times or more, especially 10 times or more with area ratio, it is undesirable in propertywise, but regarding to this invention, as though it is as description above, also being possible to make 20 times or more, especially 24-50 times with area ratio, even this time pinhole and crack, drawing

が得られる。

【0025】

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。

二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。

延伸温度は 80~170 deg C、好ましくは 100~160 deg C 程度の範囲から選ばれる。

【0026】

本発明においては、本発明の前記 EVOH 樹脂組成物、即ち、EVOH の融解において吸収される熱量が特定の EVOH 樹脂組成物を用いることにより、初めて多層構造体の高倍率延伸が可能になったものである。

かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。

熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら 80~170 deg C、好ましくは 100~160 deg C で 2~600 秒間程度熱処理を行う。

又、得られる延伸フィルムは必要に応じ、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0027】

かくして得られた多層構造体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。

又、得られる多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

unevenness or other the drawn film and drawing sheet etc which it does not occur are acquired at the time of drawing.

【0025】

As drawing method, roll drawing method, tenter method, tubular drawing method, drawing blowing method or other other things, you can adopt also those where the draw ratio while 絞 forming and vacuum molding or other is high deeply.

In case of biaxial drawing you can adopt each system of simultaneous biaxial drawing system and sequential biaxial stretching method system.

drawing temperature is chosen from range of 80 - 170 deg C, preferably 100~160 deg C extent.

【0026】

Regarding to this invention, for first time it is something where the high multiples drawing of multilayer structure has become possible due to fact that amount of heat which is absorbed at time of aforementioned EVOH resin composition, of this invention namely melting of EVOH uses specific EVOH resin composition.

After drawing ends this way, heat-set is done next.

heat-set while with practical, above-mentioned drawn film maintaining tensioned state with widely known means, does 2 - 600 second extent thermal processing with 80 - 170 deg C, preferably 100~160 deg C.

also, drawn film which is acquired cooling, rolling, printing, dry laminate treatment, solution or melting coating, bag manufacturing processing, does deeply according to need, flash processes, box processes, tube processes and processes split etc it is possible.

【0027】

It is possible to be something of option as shape of multilayer structure which it acquires in this way, film, sheet, tape, bottle, pipe, filament, modified cross-section extruded product etc is illustrated.

also, multilayer structure which is acquired thermal processing, cooling, rolling, printing, dry laminate treatment, solution or melting coating, bag manufacturing processing, does deeply according to need, flash processes, box processes, tube processes and processes split etc it is possible.

As though it is a description above, it is useful as for film, sheet or container etc which is acquired as various packaging material such as foodstuff, drug, industrial chemical, pesticide.

[0028]

【作用】

本発明の EVOH 樹脂組成物は、差動走査熱量計で測定される特定の融解曲線を示すものよりなるため、ガスバリアー性、透明性は勿論のこと、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂との積層に供した時に、破断、ピンホール、クラック、延伸ムラなどの生じない延伸性に優れたフィルム、シート等を得ることができる。

[0029]

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

実施例 I

EVOH 樹脂組成物の製造

エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 97.0 モル% の EVOH(A)と、エチレン含有量 30 モル%、ケン化度 99.5 モル% の EVOH(B)を配合重量比が 60:40 となるように単軸押出機に供給し 220 deg C で熔融混合して、ペレット化を行い、該ペレットを 1% のホウ酸水溶液中に投入し、80 deg C で 12 時間撹拌した後、15 deg C の純水で洗浄し、110 deg C で 8 時間乾燥を行い、本発明の EVOH 樹脂組成物を得た。

かかる EVOH 樹脂組成物の差動走査熱量計により測定される吸熱ピークを示す融解曲線の全面積(全熱量)は 53J/g であり、150 deg C 以上の面積(熱量)は 35J/g であった。

尚、差動走査熱量計はパーキンエルマー製 DSC7 を用いた。

[0030]

多層構造体の製造

上記 EVOH 樹脂組成物を用いて、フィードブロック 5 層 T ダイにより、ポリプロピレン層/接着樹脂層/EVOH 樹脂組成物層/接着樹脂層/ポリプロピレン層の層構成となるように製膜し、多層積層フィルムを作製した。

フィルムの構成は、両外層のポリプロピレン層(ポリプロピレンの MI が 1.2g/10 分)が 100 μ 、

[0028]

[Working Principle]

As for EVOHresin composition of this invention, because it consists of those which shows specific melting curve which is measured with differential scanning calorimeter, as for gas barrier property, transparency when offering to laminate of of course, polypropylene or other thermoplastic resin, breaking and pinhole, crack, drawing uneven which film, sheet etc which is superior in stretching property which it does not occur can be acquired.

[0029]

[Working Example(s)]

Below, listing Working Example, you explain this invention concretely.

Furthermore if "part", in Working Example "%" with as for certain there is not especially notice, weight basis is shown.

Working Example I

Production of EVOHresin composition

EVOH of ethylene content 45 mole %, degree of saponification 97.0 mole % (A) with, EVOH (B) of ethylene content 30 mole %, degree of saponification 99.5 mole % blended weight proportion 60: In order to become with 40, it supplied to single screw extruder and melting and mixing did with 220 deg C, did pelletizing, threw said pellet in 1% boric acid water solution, with 80 deg C 12 hours after agitating, it washed with pure water of 15 deg C, 8 -hour dried with 110 deg C, acquired EVOHresin composition of this invention.

As for entire surface area (All amount of heat) of melting curve which shows endothermic peak which is measured by differential scanning calorimeter of this EVOHresin composition with 53 J/g, as for surface area (amount of heat) with 150 deg C or greater they were 35 J/g.

Furthermore differential scanning calorimeter used Perkin Elmer make DSC7.

[0030]

Production of multilayer structure

Making use of above-mentioned EVOHresin composition, depending upon feedblock 5 layers T-die, in order to become layer configuration of polypropylene layer/adhesive resin layer/EVOHresin composition layer/adhesive resin layer/polypropylene layer, film manufacture it did, produced the multilayer multilayer film.

As for constitution of film, polypropylene layer (MI of polypropylene 1.2 g/10 min) of both outer layers

接着樹脂層(接着樹脂が無水マレイン酸変性ポリプロピレンであり、その MI が 2.6g/10 分)が 25 μ 、中間層の EVOH 樹脂組成物層が 50 μ である。

かかる多層構造体について、延伸性、延伸ムラ、酸素透過度、透明性を下記の如く評価した。

【0031】

(延伸性)上記多層構造体を 8cm×8cm にサンプリングし、該サンプルを 150 deg C で 1 分間予熱し、100mm/sec の延伸速度で、縦方向に 4 倍、横方向に 6 倍の順(延伸倍率:24 倍)で逐次二軸延伸を行い、得られた延伸フィルムの外観変化により下記の基準で評価した。

○・・・延伸後も平滑なフィルムが得られる。

×・・・延伸後はフィルムが白化したり、フィルブリル化したりする。

【0032】

(延伸ムラ)上記と同様にして得られた延伸フィルムにおいて、外観変化を下記の基準により評価した。

○・・・スジが発生しなかった。

△・・・1~2 本のスジが発生していた。

×・・・3 本以上のスジが発生していた。

【0033】

(酸素透過度)上記と同様にして得られた延伸フィルムの酸素透過度を、MODERN-CONTOROL 社の OX-TRAN10-50 を用いて 20 deg C、65%RH の条件下で測定した(cc/m²・day・atm)。

(透明性)村上色彩技術研究所製の反射透過率計 RM-15A を用いて、上記と同様にして得られた延伸フィルムのヘイズ値を測定した。

【0034】

実施例 2~4、比較例 1~5

表 1 に示す EVOH を用いて実施例 1 に準じて EVOH 樹脂組成物を得た。

該 EVOH 樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして多層構造体を作製し、各物性を評価した。

100;mu, adhesive resin layer (adhesive resin being maleic anhydride-modified polypropylene, MI 2.6 g/10 min) 25;mu, EVOHresin composition layer of intermediate layer is 50;mu.

Concerning this multilayer structure, stretching property, drawing unevenness, oxygen permeability, transparency was appraised as though it is a description below.

【0031】

sampling it did (stretching property) above-mentioned multilayer structure in 8 cm X 8 cm, 1 minute preheating did said sample with 150 deg C, with drawing velocity of 100 mm/sec, in machine direction in 4 -fold, transverse direction 6 -fold did sequential biaxial stretching method with sequential (draw ratio:2 4-fold), it appraised with below-mentioned standard with change in external appearance of drawn film which is acquired.

As much as 0 ***drawing later smooth film is acquired.

After X * * * drawing film does, converts whitening to fill Bu jp9 jp11.

【0032】

In drawn film which it acquires in same way as (drawing unevenness) description above, change in external appearance was appraised with below-mentioned standard .

0 ***streak did not occur.

**** 1 - streak of 2 occurred.

streak of X * * * 3 or more occurred.

【0033】

It measured under condition of 20 deg C, 65%RH oxygen permeability of drawn film which it acquires in same way as (oxygen permeability) description above, making use of the OX-TRAN10-50 of MODERN- CONTOROL corporation (cc/m²· day* atm).

haze value of drawn film which it acquires making use of reflected transmittance meter RM-15A of (transparency) Murakami Color Research Laboratory make, in same way as description above was measured.

【0034】

Working Example 2~4、Comparative Example 1~5

Making use of EVOH which is shown in Table 1 EVOHresin composition was acquired according to Working Example 1.

multilayer structure was produced concerning said EVOHresin composition, to similar to Working Example 1, each property was appraised.

尚、実施例 3 については、EVOH(A)及びEVOH(B)に加えて、EVOH(C)として、Et:45 モル %、Sv:97.0 モル %を用い、配合比 A/B/C=40/30/30 となるように3種のEVOHを混合した。

実施例、比較例のそれぞれの評価結果を表 2 に示す。

【0035】

【表 1】

Furthermore concerning Working Example 3, in order to become proportion A/B/C=40/30/30 the EVOH (A) and in addition to EVOH (B), EVOH (C) as, making use of Et:45 mole %, Sv:97.0 mole %, EVOH of 3 kinds was mixed.

Respective evaluation result of Working Example、Comparative Example is shown in Table 2.

【0035】

[Table 1]

EVOH(A) EVOH(B) ホウ素含有量 配合比						
EVOH (A) EVOH (B) boron content proportion						
	Et	Sv	Et	Sv	(%)	A/B
	Et	Sv	Et	Sv	(%)	A/B
実施例 1 " 2 " 3 " 4	45403040	97.099.599.599.5	30454045	99.597.098.597.0	0.020.030.030	60/4070/3040/3070/30
Working Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4	45403040	97.099.599.599.5	30454045	99.597.098.597.0	0.020.030.030	60/4070/3040/3070/30
比較例 1 " 1 " 2 " 3 " 4	4045303240	99.597.099.599.599.5	— 504445	— 99.599.597.0	0.020.020.020 0.03	— 85/1550/5090/10
Comparative Example 1 ditto 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4	4045303240	99.597.099.599.599.5	-- 504445	-- 99.599.597.0	0.020.020.0200.03	-- 85/1550/5090/10

【0036】

注)Et:エチレン含有量(モル%)

Sv:ケン化度(モル%)

ホウ素含有量は原子吸光法により求めた。

【0037】

【表 2】

【0036】

Note: Et: ethylene content (mole %)

Sv: degree of saponification (mole %)

It sought boron content with atomic absorption spectrometry .

【0037】

[Table 2]

全面積	150℃以上の	延伸性 延伸ムラ	酸素透過度	透明性
entire surface area	150 *or higher		oxygen	transparency

		stretching property drawing unevenness		permeability			
(全熱量) 面積(熱量)				(cc/m ² ·day·atm)			
(All amount of heat) surface area (amount of heat)				(cc/m<SP>2</SP> * day* atm)			
(J/g) (J/g)							
(J/g) (J/g)							
実施例 1 "							
2 " 3 "							
4	53 66 59 66	35 48 40 48	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ △	23 10 1 8 30	2.1 1.9 1.9 2.1	
Working Example 1	53,665,966	35,484,048	—	—	23,101,830	2.11.91.92.1	
ditto 2 ditto 3 ditto 4				*			
比較例 1 "			x	—	over 7 5		
2 " 3 "			○	○	over over		
4 " 5	71 36 77 77 72	63 14 66 69 66	x x x	— — —	over	31.5 1.942.335. 432.5	
Comparative Example 1	7,136,777,772	6,314,666,966	—	—	over 75	31.51.942.335.432.5	
ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5			X o XX x	— -0 —	over over over		
注) -: フィルムが白化、フィブリル化等を起こしたため、スジの本数を測定す							
Because Note: -: film whitening、 fibrillation etc happens, number of streak is measured							
ることができなかった。 over: 測定装置の測定可能範囲を越えたため、酸素透過度を測定することがで							
る It was not possible . Because it exceeds measurable range of over: measuring apparatus, oxygen permeability is measured with							
きなかった	。						
Coming it is	.						

【0038】

[0038]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明の EVOH 樹脂組成物は、差動走査熱量計で測定される特定の融解曲線を示すものよりなるため、ガスバリアー性、透明性は勿論のこ

As for EVOH resin composition of this invention, because it consists of those which shows specific melting curve which is measured with differential scanning calorimeter, as for gas

と、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂との積層に供した時に、破断、ピンホール、クラック、延伸ムラなどの生じない延伸性に優れた効果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物樹脂組成物の差動走査熱量計により測定される融解曲線

【符号の説明】

S1

曲線 a-c と直線 a-d と直線 c-d で囲まれる面積

S2

曲線 c-b と直線 b-d と直線 c-d で囲まれる面積

a

融解曲線のピークの上がり始めの点

b

融解曲線のピークの終点

c

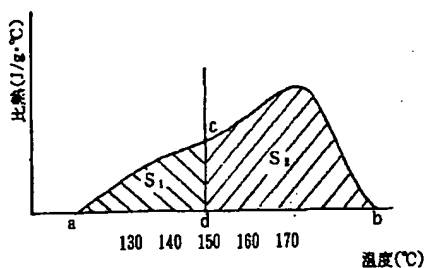
150°C 上に直線を引いたときに、曲線 a-b と交わる点

d

150°C 上に直線を引いたときに、直線 a-b と交わる点

Drawings

【図1】



barrier property, transparency when offering to laminate of of course, polypropylene or other thermoplastic resin, breaking, pinhole, crack, drawing uneven which effect which is superior in stretching property which it does not occur is shown.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

melting curve which is measured by differential scanning calorimeter of ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate resin composition of this invention

[Explanation of Symbols in Drawings]

$S < S_B > 1 < /S_B >$

surface area which is surrounded with curve a-c and straight line a-d and the straight line c-d

$S < S_B > 2 < /S_B >$

surface area which is surrounded with curve c-b and straight line b-d and the straight line c-d

a

peak of melting curve it starts rising, point

b

endpoint of peak of melting curve

c

When 150 °C pulling straight line on, it mixes with curve a-b point

d

When 150 °C pulling straight line on, it mixes with straight line a-b point

[Figure 1]

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 XXXXXXXXXXXXXXX

【手続補正書】【提出日】

平成 8 年 5 月 14 日

1996 May 14 days

【手続補正 1】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0021

0021

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0021】共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数 4~20 の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物も共押出可能である。

上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性(特に強度)の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレンが好ましく用いられる。

linear low density polyethylene、 low density polyethylene、 medium density polyethylene、 high density polyethylene、 ethylene-vinyl acetate copolymer、 ionomer、 ethylene-propylene copolymer、 ethylene-acrylic acid ester copolymer、 polypropylene、 propylene- α -olefin alone or copolymer、 of (α of carbon number 4~20 -olefin) copolymer、 polybutene、 poly pentene or other olefin or the unsaturated carboxylic acid or polyolefin resin、 polyester、 polyamide、 copolymerized polyamide、 polyvinyl chloride、 poly vinylidene chloride、 acrylic resin、 styrenic resin、 vinyl ester resin、 polyester elastomer、 polyurethane elastomer、 chlorinated polyethylene、 chlorinated polypropylene etc of thing or other broad definition which grafted isdone can list alone or copolymer of these olefin with ester as counterpart side resin in case of {0021} coextrusion.

Also ethylene-vinyl acetate copolymer saponate is coextrusion possible.

From point of practicality of ease、 film property (Especially intensity) of coextrusion film manufacture、 it can use polypropylene、 polyamide、 polyethylene desirably even in description above.